



#6



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 100 63 762.0  
**Anmeldetag:** 21. Dezember 2000  
**Anmelder/Inhaber:** Cognis Deutschland GmbH,  
Düsseldorf/DE  
**Bezeichnung:** Nichtionische Tenside  
**IPC:** C 07 C, C 11 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. Juli 2001  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Ebert

---

Patentanmeldung  
**C 2384**

---

5 **Nichtionische Tenside**

19. Dezember 2000

---

10 **Gebiet der Erfindung**

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel und betrifft spezielle neue ungesättigter Fettalkoholpolyglykolether, Detergensgemische, die diese enthalten sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Waschmitteln.

15 **Stand der Technik**

20 Im Laufe der letzten Jahre haben flüssige bzw. gelförmige Waschmittel einen nicht unbedeutenden Marktanteil erobert, da sie im Vergleich zu Pulverprodukten schon bei niedrigen Temperaturen eingesetzt sowie einfacher gelagert und dosiert werden können. Zur Herstellung derartiger Produkte werden verstärkt nichtionischer Tenside benötigt, da diese im Gegensatz zu anionischen Tensiden eine inverse Löslichkeit zeigen, d.h. bei niedrigen Temperaturen besser löslich sind als bei hohen Temperaturen. Den genannten Vorteilen steht jedoch nachteilig gegenüber, dass sich Flüssigprodukte im wesentlichen nur für die Reinigung 25 schwach verschmutzte Wäsche eignen. Insbesondere hartnäckige Anschmutzungen, wie Make-up oder Lippenstift lassen sich mit gängigen nichtionischen Tensiden, zumal bei Temperaturen um 30 °C praktisch nicht entfernen.

30 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat somit darin bestanden, neue nichtionische Tenside zur Verfügung zu stellen, die bei niedrigen Waschttemperaturen zwar hinreichend gut löslich sind, jedoch gerade an den genannten schwierigen Anschmutzungen eine verbesserte Waschleistung zeigen.

## Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind neue nichtionische Tenside der Formel **(I)**,



in der  $R^1$  für einen Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 5 bis 10 steht, mit der Maßgabe, dass die Iodzahl der Stoffe im Bereich von 20 bis 50 liegt.

10     Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Stoffe, insbesondere in Kombination mit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden und/oder Alkylethersulfaten, im Vergleich zu nichtionischen Tensiden des Stands der Technik vor allem bei Lippenstift- und Kosmetikanschmutzungen eine überlegene Waschleistung besitzen.

15

### Nichtionische Tenside

20     Bei den neuen nichtionischen Tensiden handelt es sich um Fettalkoholpolyglykoether, die sich durch die vorteilhafte Kombination von spezieller Kettenlängenverteilung, Iodzahl (also Grad der Ungesättigtheit) und Ethoxylierungsgrad auszeichnen. Vorzugsweise folgen die Tenside der Formel **(I)**, in der  $R^1$  die folgende Kettenlängenverteilung aufweist:

	$C_{16}$ -gesättigt	: 55 bis 65 Gew.-%
25	$C_{18}$ -gesättigt	: 2 bis 10 Gew.-%
	$C_{18}$ -einfach ungesättigt	: 25 bis 30 Gew.-%
	$C_{18}$ -zweifach ungesättigt	: 1 bis 5 Gew.-%

30     mit der Maßgabe, dass sich die Mengenangaben gegebenenfalls mit geringen Mengen an kürzerkettigen und/oder längerkettigen Homologen zu 100 Gew.-% ergänzen. Besonders bevorzugt sind Tenside der Formel **(I)**, in der  $R^1$  die folgende Kettenlängenverteilung aufweist:

	$C_{16}$ -gesättigt	: 60 Gew.-%
35	$C_{18}$ -gesättigt	: 5 Gew.-%
	$C_{18}$ -einfach ungesättigt	: 28 Gew.-%
	$C_{18}$ -zweifach ungesättigt	: 3 Gew.-%

mit der Maßgabe, dass sich die Mengenangaben gegebenenfalls mit geringen Mengen an kürzerkettigen und/oder längerkettigen Homologen zu 100 Gew.-% ergänzen. Fettalkoholpolyglykoether der Formel **(I)** können in an sich bekannter Weise, d.h. durch Ethoxylierung der entsprechenden ungesättigten Fettalkohole erhalten werden. Dabei ist es möglich, eine entsprechende Kettenlängenverteilung durch Ausmischen verschiedener Alkohole einzustellen, einfacher ist es jedoch direkt vom bekannten Rohstoff Palmstearin auszugehen. In diesem Zusammenhang hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, nichtionische Tenside der Formel **(I)** einzusetzen, in der n für 8 steht und die eine Iodzahl im Bereich von 30 bis 40 aufweisen.

### Detergensgemische

Wie schon eingangs erwähnt, besteht eine besondere Ausgestaltungsform der Erfindung darin, sich die synergistische Verstärkung der Waschkraft bei Kombination der neuen nicht-ionischen Tenside mit anderen oberflächenaktiven Substanzen zu Nutze zu machen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft somit Detergensgemische, enthaltend

(a) nichtionische Tenside der Formel **(I)**,



**(I)**

in der  $\text{R}^1$  für einen Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 5 bis 10 steht, mit der Maßgabe, dass die Iodzahl der Stoffe im Bereich von 20 bis 50 liegt, und

(b1) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside und/oder

(b2) Alkylethersulfate.

➤ Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Alkyl- und Alkenyloligoglykoside stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die der Formel **(II)** folgen,



**(II)**

in der  $\text{R}^2$  für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften **EP-A1 0301298** und **WO 90/03977** verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl  $p$  in der allgemeinen Formel **(II)** gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während  $p$  in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier vor allem die Werte  $p = 1$  bis 6 annehmen kann, ist der Wert  $p$  für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad  $p$  von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^2$  kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen O-xosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge  $C_8$ - $C_{10}$  (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem  $C_8$ - $C_{18}$ -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-%  $C_{12}$ -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer  $C_{9/11}$ -Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest  $R^2$  kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem  $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

➤ Alkylethersulfate

Alkylethersulfate stellen bekannte anionische Tenside dar, die großtechnisch durch Sulfatierung und anschließende Neutralisation der entsprechenden Fettalkoholpolyglykolether erhalten werden und dabei vorzugsweise der Formel **(III)** folgen,



in der  $R^3$  für einen Alkylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, m für Zahlen von 1 bis 5 und X für Alkali, Erdalkali, Ammonium, Alkylammonium, Alkanolammonium oder Glucammonium steht. Typische Beispiele sind die Sulfatierungsprodukte von Addukten von 2, 3 oder 4 Mol Ethylenoxid an Laurylalkohol, Myristylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Behenylalkohol und deren technische Gemische in Form der Natrium –und/oder Ammoniumsalze.

Dabei kann das Gewichtsverhältnis zwischen den Komponenten (a) und (b) im Bereich von 90 : 10 bis 10 : 90, vorzugsweise 75 : 25 bis 25 : 75 und insbesondere 60 : 40 bis 40 : 60 liegen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Nachdem ein besonderer Vorteil der neuen nichtionischen Tensiden in ihrer überlegenen Waschkraft gerade an den schwierigen Lippenstift- und Kosmetikanschmutzungen besteht, betrifft ein weiterer Gegenstand der Erfindung ihre Verwendung zur Herstellung von Waschmitteln, speziell solchen in flüssiger oder gelförmiger Form, in denen sie in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 und insbesondere 10 bis 30 Gew.-% enthalten sein können.

Flüssigwaschmittel

Die im Sinne der Erfindung unter Verwendung der nichtionischen Tensidgemische erhältlichen flüssigen oder gelförmigen Waschmittel können einen nicht wässrigen Anteil im Bereich von 5 bis 50 und vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% aufweisen. Im einfachsten Fall handelt es sich um wässrige Lösungen der genannten Tensidmischungen. Bei den Flüssigwaschmitteln kann es sich aber auch um im wesentlichen wasserfreie Mittel handeln. Dabei bedeutet "im wesentlichen wasserfrei" im Rahmen dieser Erfindung, dass das Mittel vorzugsweise kein

freies, nicht als Kristallwasser oder in vergleichbarer Form gebundenes Wasser enthält. In einigen Fällen sind geringe Menge an freiem Wasser tolerierbar, insbesondere in Mengen bis zu 5 Gew.-%.

- 5 Die Waschmittel können neben den genannten Tensiden noch weitere typische Inhaltsstoffe, wie beispielsweise Lösungsmittel, Hydrotrope, Bleichmittel, Builder, Viskositätsregulatoren, Enzyme, Enzymstabilisatoren, optische Aufheller, Soil repellants, Schauminhibitoren, anorganische Salze sowie Duft- und Farbstoffe aufweisen, unter der Voraussetzung, dass diese im wässrigen Milieu hinreichend lagerstabil sind.

10

#### Organische Lösungsmittel und Hydrotrope

- 15 Als organische Lösungsmittel kommen beispielsweise mono- und/oder polyfunktionelle Alkohole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in Frage. Bevorzugte Alkohole sind Ethanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie deren Gemische. Die Mittel enthalten vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% Ethanol oder ein beliebiges Gemisch aus Ethanol und 1,2-Propandiol oder insbesondere aus Ethanol und Glycerin. Ebenso ist es möglich, dass die Zubereitungen entweder zusätzlich zu den mono- und/oder polyfunktionellen Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder allein Polyethylen-  
20 glykol mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 2000, vorzugsweise bis 600 in Mengen von 2 bis 17 Gew.-% enthalten. Als Hydrotrope können beispielsweise Toluolsulfonat, Xylolsulfonat, Cumolsulfonat oder deren Mischungen eingesetzt werden.

25

#### Bleichmittel

- 30 Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser Wasserstoffperoxid liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-Tetrahydrat und das Natriumperborat-Monohydrat eine besondere Bedeutung. Weitere Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Citratperhydrate sowie Salze der Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxyphthalate oder Diperoxydecan-  
35 disäure. Sie werden üblicherweise in Mengen von 8 bis 25 Gew.-% eingesetzt. Bevorzugt ist der Einsatz von Natriumperborat-Monohydrat in Mengen von 10 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%. Durch seine Fähigkeit, unter Ausbildung des Tetrahydrats freies Wasser binden zu können, trägt es zur Erhöhung der Stabilität des Mittels bei. Vorzugsweise sind die Zubereitungen jedoch frei von derartigen Bleichmitteln.

## Builder

Geeignete Builder sind Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Citronensäure sowie anorganische Phosphonsäuren, wie z.B. die neutral reagierenden Natriumsalze von 1-Hydroxyethan-1,1,-diphosphonat, die in Mengen von 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.-% zugegen sein können.

## Viskositätsregulatoren

10

Als Viskositätsregulatoren können beispielsweise gehärtetes Rizinusöl, Salze von langkettigen Fettsäuren, die vorzugsweise in Mengen von 0 bis 5 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 0,5 bis 2 Gew.-%, beispielsweise Natrium-, Kalium-, Aluminium-, Magnesium- und Titanstearate oder die Natrium- und/oder Kaliumsalze der Behensäure, sowie weitere polymere Verbindungen eingesetzt werden. Zu den letzteren gehören bevorzugt Polyvinylpyrrolidon, Urethane und die Salze polymerer Polycarboxylate, beispielsweise homopolymerer oder copolymerer Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise zwischen 50000 bis 120000, bezogen auf die freie Säure. Insbesondere sind auch wasserlösliche Polyacrylate geeignet, die beispielsweise mit etwa 1 % eines Polyallylethers der Sucrose quervernetzt sind und die eine relative Molekülmasse oberhalb einer Million besitzen. Beispiele hierfür sind die unter dem Namen Carbopol® 940 und 941 erhältlichen Polymere mit verdickender Wirkung. Die quervernetzten Polyacrylate werden vorzugsweise in Mengen nicht über 1 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis 0,7 Gew.-% eingesetzt. Die Mittel können zusätzlich etwa 5 bis 20 Gew.-% eines partiell veresterten Copolymerisats enthalten, wie es in der europäischen Patentanmeldung **EP-A1 0367049** beschrieben ist. Diese partiell veresterten Polymere werden durch Copolymerisation von (a) mindestens einem C<sub>4</sub>-C<sub>28</sub>-Olefin oder Mischungen aus mindestens einem C<sub>4</sub>-C<sub>28</sub>-Olefin mit bis zu 20 Mol-% C<sub>1</sub>-C<sub>28</sub>-Alkylvinylethern und (b) ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen im Molverhältnis 1 : 1 zu Copolymerisaten mit K-Werten von 6 bis 100 und anschließende partielle Veresterung der Copolymerisate mit Umsetzungsprodukten wie C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub>-Alkoholen, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylphenolen, sekundären C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Aminen oder deren Mischungen mit mindestens einem C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxid oder Tetrahydrofuran sowie Hydrolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate zu Carboxylgruppen erhalten, wobei die partielle Veresterung der Copolymerisate soweit geführt wird, daß 5 bis 50 % der Carboxylgruppen der Copolymerisate verestert sind. Bevorzugte Copolymerisate enthalten als ethylenisch ungesättigtes Di-



carbonsäureanhydrid Maleinsäureanhydrid. Die partiell veresterten Copolymerisate können entweder in Form der freien Säure oder vorzugsweise in partiell oder vollständig neutralisierter Form vorliegen. Vorteilhafterweise werden die Copolymerisate in Form einer wäßrigen Lösung, insbesondere in Form einer 40 bis 50 Gew.-%igen Lösung eingesetzt. Die Copolymerisate leisten nicht nur einen Beitrag zur Primär- und Sekundärwaschleistung des flüssigen Wasch- und Reinigungsmittels, sondern bewirken auch eine gewünschte Viskositätsniedrigung der konzentrierten flüssigen Waschmittel. Durch den Einsatz dieser partiell veresterten Copolymerisate werden konzentrierte wässrige Flüssigwaschmittel erhalten, die unter dem alleinigen Einfluss der Schwerkraft und ohne Einwirkung sonstiger Scherkräfte fließfähig sind. Vorzugsweise beinhalten die konzentrierten wässrigen Flüssigwaschmittel partiell veresterte Copolymerisate in Mengen von 5 bis 15 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 8 bis 12 Gew.-%.

### Enzyme

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Ihr Anteil kann etwa 0,2 bis etwa 2 Gew.-% betragen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen und den Phosphonaten können die Mittel weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2-Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten wie den Salzen der Orthoborsäure ( $H_3BO_3$ ), der Metaborsäure ( $HBO_2$ ) und der Pyroborsäure (Tetraborsäure  $H_2B_4O_7$ ).

### Soil repellants

Als schmutzabweisenden Polymere ("soil repellants") kommen solche Stoffe in Frage, die vorzugsweise Ethylenterephthalat- und/oder Polyethylenglycolterephthalatgruppen enthalten, wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenglycolterephthalat im Bereich

von 50 : 50 bis 90 : 10 liegen kann. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenglycoleinheiten liegt insbesondere im Bereich von 750 bis 5000, d.h., der Ethoxyierungsgrad der Polyethylenglycolgruppenhaltigen Polymere kann ca. 15 bis 100 betragen. Die Polymeren zeichnen sich durch ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 5000 bis 200.000 aus und können eine Block-, vorzugsweise aber eine Random-Struktur aufweisen. Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/ Polyethylenglycolterephthalat von etwa 65 : 35 bis etwa 90 : 10, vorzugsweise von etwa 70 : 30 bis 80 : 20. Weiterhin bevorzugt sind solche Polymeren, die verknüpfende Polyethylenglycoleinheiten mit einem Molekulargewicht von 750 bis 5000, vorzugsweise von 1000 bis etwa 3000 und ein Molekulargewicht des Polymeren von etwa 10.000 bis etwa 50.000 aufweisen. Beispiele für handelsübliche Polymere sind die Produkte Milease® T (ICI) oder Repelotex® SRP 3 (Rhône-Poulenc).

#### Schauminhibitoren

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Hierfür eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C<sub>18</sub>-C<sub>24</sub>-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Siliconen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere silicon- oder paraffinhaltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen und insbesondere bevorzugten konzentrierten Mittel beträgt im allgemeinen 7 bis 10,5, vorzugsweise 7 bis 9,5 und insbesondere 7 bis 8,5. Die Einstellung höherer pH-Werte, beispielsweise oberhalb von 9, kann durch den Einsatz geringer Mengen an Natronlauge oder an alkalischen Salzen wie Natriumcarbonat oder Natriumsilicat erfolgen. Die erfindungsgemäßen Flüssigwaschmittel weisen im allgemeinen Viskositäten zwischen 150 und 10000 mPas (Brookfield-Viskosimeter, Spindel 1, 20 Umdrehungen pro Minute, 20°C). Dabei sind bei den im wesentlichen wasserfreien Mitteln Viskositäten zwischen 150 und 5000 mPas bevorzugt. Die Viskosität der wässrigen Mittel liegt vorzugsweise unter 2000 mPas und liegt insbesondere zwischen 150 und 1000 mPas.

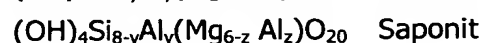
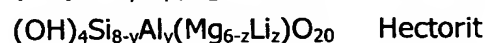
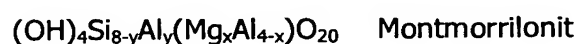
## Pulverwaschmittel

Werden die erfindungsgemäßen nichtionischen Tenside zur Herstellung von Pulverwaschmitteln verwendet, so können die neben den genannten Tensiden noch weitere typische Inhaltsstoffe, wie beispielsweise Builder, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Washkraftverstärker, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, Soil repellants, Schauminhibitoren, anorganische Salze sowie Duft- und Farbstoffe enthalten. Eine Reihe dieser Stoffklassen wurde schon im Kapitel "Flüssigwaschmittel" erläutert.

## Feste Builder

Als feste Builder wird insbesondere feinkristalliner, synthetisches und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith wie Zeolith NaA in Waschmittelqualität eingesetzt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith NaX sowie Mischungen aus NaA und NaX. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, dass der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierte Isotridecanole. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Geeignete Substitute bzw. Teilsubstitute für Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilicate der allgemeinen Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilicate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP-A1 0164514** beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilicate sind solche, in denen M in der allgemeinen Formel für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β- als auch γ-Natriumdisilicate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt, wobei β-Natriumdisilicat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO 91/08171** beschrieben ist. Die erfindungsgemäßen Pulverwaschmittel enthalten als feste Builder vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% Zeolith und/oder kristalline Schichtsilicate, wobei Mischungen von Zeolith und kristallinen Schichtsilicaten in einem beliebigen Verhältnis besonders vorteilhaft sein können. Insbesondere ist es bevorzugt, daß die Mittel 20 bis 50 Gew.-% Zeolith und/oder kristalline Schichtsilicate enthalten. Besonders bevorzugte Mittel enthalten bis 40 Gew.-% Zeolith und insbesondere bis 35 Gew.-% Zeolith, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche

amorphe Silicate; vorzugsweise werden sie in Kombination mit Zeolith und/ oder kristallinen Schichtsilicaten eingesetzt. Insbesondere bevorzugt sind dabei Mittel, welche vor allem Natriumsilicat mit einem molaren Verhältnis (Modul)  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, enthalten. Der Gehalt der Mittel an amorphen Natriumsilicaten beträgt dabei vorzugsweise bis 15 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%. Auch Phosphate wie Tripolyphosphate, Pyrophosphate und Orthophosphate können in geringen Mengen in den Mitteln enthalten sein. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der Phosphate in den Mitteln bis 15 Gew.-%, jedoch insbesondere 0 bis 10 Gew.-%. Außerdem können die Mittel auch zusätzlich Schichtsilicate natürlichen und synthetischen Ursprungs enthalten. Derartige Schichtsilicate sind beispielsweise aus den Patentanmeldungen **DE-C1 2334899**, **EP-A1 0026529** und **DE-A1 3526405** bekannt. Ihre Verwendbarkeit ist nicht auf eine spezielle Zusammensetzung bzw. Strukturformel beschränkt. Bevorzugt sind hier jedoch Smectite, insbesondere Bentonite. Geeignete Schichtsilicate, die zur Gruppe der mit Wasser quellfähigen Smectite zählen, sind z.B. solche der allgemeinen Formeln



mit  $x = 0$  bis 4,  $y = 0$  bis 2,  $z = 0$  bis 6. Zusätzlich kann in das Kristallgitter der Schichtsilicate gemäß den vorstehenden Formeln geringe Mengen an Eisen eingebaut sein. Ferner können die Schichtsilicate aufgrund ihrer ionenaustauschenden Eigenschaften Wasserstoff-, Alkali-, Erdalkalitionen, insbesondere  $\text{Na}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$  enthalten. Die Hydratwassermenge liegt meist im Bereich von 8 bis 20 Gew.-% und ist vom Quellzustand bzw. von der Art der Bearbeitung abhängig. Brauchbare Schichtsilicate sind beispielsweise aus **US 3,966,629**, **US 4,062,647**, **EP-A 0026529** und **EP-A 0028432** bekannt. Vorzugsweise werden Schichtsilicate verwendet, die aufgrund einer Alkalibehandlung weitgehend frei von Calciumionen und stark färbenden Eisenionen sind. Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Amino-carbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders ge-

eignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Der Einsatz polymerer Polycarboxylate ist nicht zwingend erforderlich. Falls jedoch polymere Polycarboxylate eingesetzt werden, so sind Mittel bevorzugt, welche biologisch abbaubare Polymere, beispielsweise Terpolymere, die als Monomere Acrylsäure und Maleinsäure bzw. deren Salze sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Acrylsäure und 2-Alkylallylsulfonsäure bzw. deren Salze sowie Zuckerderivate enthalten. Insbesondere sind Terpolymere bevorzugt, die nach der Lehre der deutschen Patentanmeldungen **DE-A1 4221381** und **DE-A1 4300772** erhalten werden. Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 Kohlenstoffatome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung **EP-A1 0280223** beschrieben erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

#### Bleichaktivatoren

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit Wasserstoffperoxid organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin und 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin.

#### Vergrauungsinhibitoren

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der

Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel.

#### 10 Optische Aufheller

Die Mittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Einheitlich weiße Granulate werden erhalten, wenn die Mittel außer den üblichen Aufhellern in üblichen Mengen, beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%, auch geringe Mengen, beispielsweise  $10^{-6}$  bis  $10^{-3}$  Gew.-%, vorzugsweise um  $10^{-5}$  Gew.-%, eines blauen Farbstoffs enthalten. Ein besonders bevorzugter Farbstoff ist Tinolux® (Handelsprodukt der Ciba-Geigy).

## Beispiele

- Die Waschleistung von drei verschiedenen gelförmigen Zubereitungen wurde in einer Waschmaschine vom Typ Miele 918 gegenüber verschiedenen Anschmutzungen und Geweben untersucht. Die Flottenbelastung betrug 3,5 kg Standardwäsche, die Waschtemperatur 30 °C (30 min Feinwaschprogramm), die Wasserhärte 16 °dH. Die Zubereitungen wurden in einer Konzentration von 3 g/l eingesetzt und die Waschleistung photometrisch gegen einen Weisstandard (Bariumsulfat) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.
- Beispiel 1 ist erfindungsgemäß, die Beispiele V1 und V2 dienen zum Vergleich. Eine Abweichung von 3 Remissionseinheiten gilt als signifikant.

**Tabelle 1**

**Zusammensetzung und Performance von Waschmittelgelen (Mengenangaben als Gew.-%)**

Zusammensetzung / Performance	1	V1	V2
Palmstearylalkohol+8EO (IZ = 37)	25	-	-
Cetylstearylalkohol+8EO (IZ = 52)	-	25	-
Kokosalkohol+7EO	-	-	25
Sodium Laureth Sulfate	5	5	5
Cocoglucosides	3	3	3
Lauric Acid	9	9	9
Palmitic Acid	7	7	7
Sodium Citrate	4	4	4
Wasser	ad 100		
<b>Waschleistung [%-Rem.]</b>			
- Staub/Hautfett auf Polyester	75	73	74
- Staub/Hautfett auf Baumwolle	72	72	71
- Staub/Hautfett auf Polyester/Baumwolle veredelt	79	78	77
- Make-up auf Polyester/Baumwolle veredelt	82	73	78
- Lippenstift auf Polyester/Baumwolle veredelt	72	64	67
- Ruß/Olivenöl auf Baumwolle	32	31	31
- Ruß/Mineralöl auf Polyester/Baumwolle veredelt	41	40	41
- Rotwein auf Baumwolle	64	63	63

## Patentansprüche

1. Nichtionische Tenside der Formel **(I)**,

**(I)**

in der  $\text{R}^1$  für einen Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und  $n$  für Zahlen von 5 bis 10 steht, mit der Maßgabe, dass die Iodzahl der Stoffe im Bereich von 20 bis 50 liegt.

2. Nichtionische Tenside nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass  $\text{R}^1$  folgende Kettenlängenverteilung aufweist:

$\text{C}_{16}$ -gesättigt	: 55 bis 65 Gew.-%
$\text{C}_{18}$ -gesättigt	: 2 bis 10 Gew.-%
$\text{C}_{18}$ -einfach ungesättigt	: 25 bis 30 Gew.-%
$\text{C}_{18}$ -zweifach ungesättigt	: 1 bis 5 Gew.-%

mit der Maßgabe, dass sich die Mengenangaben gegebenenfalls mit geringen Mengen an kürzerkettigen und/oder längerkettigen Homologen zu 100 Gew.-% ergänzen.

3. Nichtionische Tenside nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass  $\text{R}^1$  folgende Kettenlängenverteilung aufweist:

$\text{C}_{16}$ -gesättigt	: 60 Gew.-%
$\text{C}_{18}$ -gesättigt	: 5 Gew.-%
$\text{C}_{18}$ -einfach ungesättigt	: 28 Gew.-%
$\text{C}_{18}$ -zweifach ungesättigt	: 3 Gew.-%

mit der Maßgabe, dass sich die Mengenangaben gegebenenfalls mit geringen Mengen an kürzerkettigen und/oder längerkettigen Homologen zu 100 Gew.-% ergänzen.

4. Nichtionische Tenside, nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass sich  $\text{R}^1$  von Rohstoff Palmstearin ableitet.

5. Nichtionische Tenside nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass  $n$  für 8 steht.



6. Nichtionische Tenside nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie eine Iodzahl im Bereich von 30 bis 40 aufweisen.

7. Detergensgemische, enthaltend

- (a) nichtionische Tenside der Formel **(I)**,

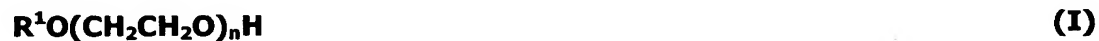


in der  $\text{R}^1$  für einen Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und  $n$  für Zahlen von 5 bis 10 steht, mit der Maßgabe, dass die Iodzahl der Stoffe im Bereich von 20 bis 50 liegt, und

- (b) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside.

8. Detergensgemische, enthaltend

- (a) nichtionische Tenside der Formel **(I)**,



in der  $\text{R}^1$  für einen Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und  $n$  für Zahlen von 5 bis 10 steht, mit der Maßgabe, dass die Iodzahl der Stoffe im Bereich von 20 bis 50 liegt, und

- (b) Alkylethersulfate.

9. Verwendung von nichtionischen Tensiden nach Anspruch 1 zur Herstellung von Waschmitteln.

10. Verwendung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Waschmittel in flüssiger oder gelförmiger Form vorliegen.

## Zusammenfassung

---

Vorgeschlagen werden nichtionische Tenside der Formel **(I)**,

5



in der  $R^1$  für einen Kohlenwasserstoffrest mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 5 bis 10 steht, mit der Maßgabe, dass die Iodzahl der Stoffe im Bereich von 20 bis 50

10 liegt.